

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-218946

(43)Date of publication of application : 18.08.1998

(51)Int.Cl.

C08F220/28
C09D 4/02
C09D 11/00
C09D133/14
C09J 4/02
C09J133/14

(21)Application number : 09-031387

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1997

(72)Inventor : MOCHIZUKI KATSUNOBU
KOJIMA SHIRO

(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition which forms a coating film having excellent water resistance and excellent adhesion to polyolefins by mixing a diol di(meth)acrylate with a dimer diol di(meth)acrylate.

SOLUTION: The diol di(meth)acrylate (A) used is represented by the formula: HO(XO)_m-ZO-(YO)_n-H (wherein Z is a dimer diol residue; X and Y are each a 2-4C alkylene; m and n are each an integer of 0 or greater; and 2≤m+n≤40). The dimer diol di(meth)acrylate (B) used is a difunctional (meth)acrylic ester prepared by (meth)acryloylating the two hydroxyl groups of the dimer diol. In addition to components A and B, a radical polymerizable monomer (C) copolymerizable therewith may be used. The mixing ratio is desirably such that A:B:C is (5-90):(5-90):(5-90)(wt.%). To perform the thermal polymerization of the composition, 0.1-5 pts.wt., per pt.wt. total monomer, benzoyl peroxide is used as a polymerization initiator.

AN 1998:535829 CAPLUS
 DN 129:150132
 OREF 129:30575a,30578a
 ED Entered STN: 24 Aug 1998
 TI Curable dimer diol-derived (meth)acrylate compositions
 IN Mochizuki, Katsunobu; Kojima, Shiro
 PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F220-28
 ICS C09D004-02; C09D011-00; C09D133-14; C09J004-02; C09J133-14
 CC 42-7 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10218946	A	19980818	JP 1997-31387	19970131 <--
	JP 3861353	B2	20061220		
PRAI	JP 1997-31387		19970131		

AB Title heat- or active energy beam-curable compns., useful for water-resistant coatings, inks, adhesives, etc., contain HO(XO)mZO(YO)nH (Z = dimer diol residue; X, Y = C2-4 alkylene; m, n ≥ 0; 2 ≤ m + n ≤ 40) and dimer diol (meth)acrylates. Thus, dehydrating of 100.0 g dimer acid, reacting of 49.4 g ethylene oxide and the dehydrated dimer acid under pressure at 110-120°, esterifying of 100 g of the resulted polyol by 19.9 g acrylic acid to give a diacrylate, sep. esterifying of 100.0 g of the dimer acid by 14.4 g acrylic acid to give another diacrylate, and mixing of 45 g of the former diacrylate, 5 g of the latter diacrylate, 40 g tetraethylene glycol diacrylate, 10 g trimethylolpropane triacrylate, and 1 g benzyl di-Me ketal gave title composition, which was applied on a steel (Bonderite) sheet and UV-irradiated to give a tack-free coating with pencil hardness 2H.

ST curable dimer acid diacrylate dimethacrylate coating; dehydrated dimer acid polyethylene oxide ester; heat curable dimer acid diacrylate coating; UV curable dimer acid diacrylate coating; tetraethylene glycol diacrylate copolymer coating; trimethylolpropane triacrylate copolymer coating; water resistant coating dimer acid diacrylate

IT Coating materials
 (UV-curable; curable coatings containing polyoxyalkylene dimer acid ester di(meth)acrylates and dimer acid di(meth)acrylate with water resistance)

IT Polyoxyalkylenes, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (dehydrated dimer acid ester, acrylate, polymer with tetraethylene glycol diacrylate and trimethylolpropane triacrylate; curable coatings containing polyoxyalkylene dimer acid ester di(meth)acrylates and dimer acid di(meth)acrylate with water resistance)

IT Fatty acids, uses
 RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
 (dimer acids, dehydrated, reaction products with ethylene oxide, diacrylate, polymer with acrylic monomers; curable coatings containing polyoxyalkylene dimer acid ester di(meth)acrylates and dimer acid di(meth)acrylate with water resistance)

IT Coating materials
 (water-resistant; curable coatings containing polyoxyalkylene dimer acid ester di(meth)acrylates and dimer acid di(meth)acrylate with water resistance)

IT 79-10-7DP, 2-Propenoic acid, ester with poly(oxyethylene) dehydrated dimer acid ester, polymer with tetraethylene glycol diacrylate and trimethylolpropane triacrylate, uses 15625-89-5DP, Trimethylolpropane triacrylate, polymers with dimer-derived acrylates and tetraethylene glycol diacrylate 17831-71-9DP, Tetraethylene glycol diacrylate, polymers with dimer-derived acrylates and trimethylolpropane triacrylate 25322-68-3DP, dehydrated dimer acid ester, acrylate, polymer with tetraethylene glycol diacrylate and trimethylolpropane triacrylate
RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(curable coatings containing polyoxyalkylene dimer acid ester di(meth)acrylates and dimer acid di(meth)acrylate with water resistance)

DERWENT-ACC-NO: 1998-501706

DERWENT-WEEK: 200701

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Curing composition comprising di(meth)acrylate and di(meth)acrylate of dimer diol

INVENTOR: KOJIMA S; MOCHIZUKI K

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD[TOAG]

PRIORITY-DATA: 1997JP-031387 (January 31, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 10218946 A</u>	August 18, 1998	JA
JP 3861353 B2	December 20, 2006	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 10218946A	N/A	1997JP-031387	January 31, 1997
JP 3861353B2	Previous Publ	1997JP-031387	January 31, 1997

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08F220/28	20060101
CIPP	C09D4/02	20060101
CIPS	C08F220/28	20060101
CIPS	C09D11/00	20060101
CIPS	C09D11/00	20060101
CIPS	C09D133/14	20060101
CIPS	C09D133/14	20060101
CIPS	C09J133/14	20060101
CIPS	C09J133/14	20060101
CIPS	C09J4/02	20060101
CIPS	C09J4/02	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10218946 A

BASIC-ABSTRACT:

A curing composition comprising di(meth)acrylate of diol of formula HO-(XO)m-ZO-(YO)n-H (1); Z = dimer diol residue; X, Y = 2-4C alkylene; m and n = integers not less than 0; $2 \leq m + n \leq 40$; and di(meth)acrylate of dimer diol.

USE - The curing composition is useful for producing water resisting molded products, coats, inks and adhesives which are required to have water resistance and adhesive (contact) properties with polyolefins.

ADVANTAGE - The curing composition can provide a coat having high water resistance and high contact (adhesive) properties with polyolefins.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hardenability constituent hardened with heat or an activity energy line.

The constituent of this invention is used suitably for a paint, ink, adhesives, etc. with which the mold goods in which a water resisting property is demanded, a water resisting property, and the adhesion over polyolefine are demanded.

[0002]

[Description of the Prior Art]Former and poly ethylene glycol di(metha)acrylate, poly propyleneglycol di(meth) acrylate, Polyester poly (meta) acrylate, polyurethane poly (meta) acrylate, Although polyfunctional (meta) acrylic ester, such as TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, was generally used as a raw material of thermosetting or activity energy-line hardening resin, Since these (meta) acrylic ester was hydrophilic nature comparatively, the hardened material did not fit the use of which a water resisting property is required highly. Since they were high polarity, a cured film hardly showed the adhesion over polyolefine.

[0003]On the other hand, the compound which made two hydroxyl groups of dimer diol acryloyl (meta)-ize There is art of using [it being hereafter called die merge ORUJI (meta) acrylate], and raising a water resisting property and the adhesion over polyolefine (JP,3-236349,A). However, there was a problem that this die merge ORUJI (meta) acrylate had an elastic modulus of resin after hardening and low hardness as compared with the above-mentioned general-purpose raw material. And since die merge ORUJI (meta) acrylate was deficient in compatibility with a general-purpose raw material, it was not easy for obtaining the hardened material of the performance which was made to carry out copolymerization of these and the balance of a water resisting property and hardness was able to take.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons came to complete this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved. That is, this invention is a hardenability constituent containing the following component (A) and (B).

(A): Di(meth)acrylate $\text{HO}-(\text{XO})_m-\text{ZO}-(\text{YO})_n-\text{H}$ (1) of diol expressed with a following chemical formula (1)

(Z is dimer diol residue among a formula, and X and Y are the alkylene groups of the same or different carbon numbers 2-4, m and n are zero or more same or different integers, and it is $2 \leq m+n \leq 40$.)

(B): Di(meth)acrylate of dimer diol [0005]

[Embodiment of the Invention] The compound of the ingredient (A) in this invention to the polyether polyol (henceforth dimer diol derivative alcohol) expressed with said chemical formula (1). (Meta) By making acrylic acid or (meta) acrylic ester react by esterification or an ester interchange, it is compoundable. Dimer diol derivative alcohol is obtained by making the alkylene oxide of 2-4 carbon numbers add to dimer diol. Namely, as alkylene oxide of 2-4 carbon numbers, Ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, and a tetrahydrofuran (it omits the following THF) can be used, and the commercial item of the Pes Paul HP-1000 grade marketed, for example from Toagosei, Inc. may be used as dimer diol. In order to make the alkylene oxide which has three membered-rings add to dimer diol, The dimer diol which transformed two hydroxyl groups to the alcoholate with sodium hydroxide or a potassium hydrate is heated at 100-140 **, Dimer diol derivative alcohol is obtained by adding this alkylene oxide of the specified quantity under churning, using a dimer diol alcoholate as an initiator, and carrying out anionic polymerization of the alkylene oxide. When using THF as alkylene oxide, after carrying out cation ring opening polymerization of the THF at about 0 ** under existence of a boron trifluoride ether salt, target dimer diol derivative alcohol is obtained by adding disodium salt of dimer diol and suspending a polymerization. The number of the alkylene oxide made to add is 2 mol [per mol of dimer diol] or more 40 mol or less. The physical properties of the dimer diol derivative alcohol obtained as it is less than 2 mol approximate with dimer diol, and the effect by addition of alkylene oxide is not revealed. On the other hand, when it increases more than 40 mol, it becomes hydrophilic nature too much and the water resisting property of a hardened material is inferior.

[0006] Next, the above-mentioned dimer diol derivative alcohol is made to react to acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), or (meta) ethyl acrylate. When performing a drying esterification reaction, polyether polyol, acrylic acid (meta), and a catalyst are mixed, and it heats at 60-140 **, and is made to react by making it decompress and dry depending on the case. (Meta) The desirable addition of acrylic acid or (meta) acrylic acid is 2.01 mol or more to 1 mol of polyether polyol. It is not desirable in order that acrylic acid (meta) and unreacted

polyether polyol may remain that it is less than 2.01 mol. As a catalyst, sulfuric acid, p-toluenesulfonic acid, methanesulfonic acid, etc. are used. An addition is 0.1 to 10 % of the weight to the total charge, and is 0.5 to 5.0 % of the weight more preferably.

[0007]After carrying out predrying of the polyether polyol enough, polyether polyol, acrylic ester (meta), and a catalyst are mixed, and you heat at 60-140 **, and make it react by decompressing depending on the case, in performing the ester exchange reaction by dealcoholization. (Meta) The desirable addition of acrylic ester is 2.01 mol or more to 1 mol of polyester polyol. It is preferred to add about 10-1000 ppm of polymerization inhibitor, such as hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether, and a 6-t-butyl-2,4-xyleneol, in any case of the reaction of the above. To the system of reaction, solvents or these mixed solvents, such as hexane, toluene, xylene, and cyclohexane, can be added. As for the addition of these solvents, it is preferred that it is 80 or less % of the weight to the total charge. Since a reaction will become slow if 80 or less % of the weight is exceeded, it is not desirable.

[0008]2 functional (meta) acrylic ester which made two hydroxyl groups in which the ingredient (B) in this invention is contained in dimer diol acryloyl(meta)-ize Although it is by [it is called below die merge ORUJI (meta) acrylate], this is obtained by making dimer diol acryloyl(meta)-ize by the same method as the above-mentioned ingredient (A).

[0009]It combines with the above-mentioned ingredient (A) and (B) in this invention, and they are them and a copolymeric radical polymerization nature monomer. It can use [this is called ingredient (C) below]. As an ingredient (C), acrylic acid (meta), methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), acrylic acid (meta)-2-ethylhexyl, (Meta) Monofunctional vinyl compounds, such as acrylic acid lauryl, acrylic acid (meta) stearyl, and N-vinyl pyrrolidone, 1,6-hexanediol di(metha)acrylate, 1,9-nonane JIORUJI (meta) acrylate, Die merge ORUJI (meta) acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, Poly propyleneglycol di(meth) acrylate, polyurethane poly (meta) acrylate, ARONIKKUSU (made by Toagosei) of polyfunctional (meta) acrylate, such as polyester poly (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, and pentaerythritol poly (meta) acrylate, or marketing, etc. are mentioned.

[0010]The desirable rates of the above-mentioned ingredient (A) in this invention, (B), and (C) are (A):(B):(C) = 5 - 90:5 - 90:5 - 90 (% of the weight). A mixed monomer does not become it uniform that (A) is less than 5 % of the weight, the water resisting property which was excellent in the hardened material in (B) being less than 5 % of the weight, and adhesion over polyolefine cannot be given, and the toughness of resin is not accepted that (C) is less than 5 % of the weight. If needed, the hardenability constituent of this invention which makes the above-mentioned ingredient indispensable can blend the additive agent of others, such as a polymerization initiator, and can harden it by thermal polymerization or the polymerization by an activity energy line.

[0011]When carrying out thermal polymerization, redox systems, such as azo compounds, such as peroxide, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, azobisisobutyronitrile, and azobisvaleronitrile, or benzoyl peroxide/dimethylaniline, can be used as a polymerization initiator. An addition is 0.1 to 5 weight section to total monomers. Polymerization temperature is usually 50-140 **, and, in the case of a redox system, can polymerize also near a room temperature. As an example of the polymerization by an activity energy line, the polymerization by ultraviolet rays and the polymerization by an electron beam are mentioned. When performing the polymerization by ultraviolet rays, benzyl dimethyl ketal, benzophenone, an acetophenone derivative, etc. are used as an initiator. On the other hand, in the polymerization by an electron beam, it usually polymerizes with a non-catalyst.

[0012]Hereafter, a reference example, an example, and a comparative example are given, and this invention is explained still more concretely. The dimer diol used in each following example is Pes Paul HP-1000 (henceforth DD) marketed from Toagosei, Inc.

[Reference example 1]

(1) In the autoclave in which dimer diol derivation alcohol carried out the manufacture nitrogen purge, DD(hydroxyl value: 197 mgKOH/g) 100.0g (0.187 mol) and the 40% of potassium hydrate solution 52.4g (0.374 mol) were added, by 100 ** and pressure 5mmHg, drying was performed for 3 hours and the reactant with a water content of about 100 ppm was obtained. It applied to this for 4 hours, and 49.4 g (1.122 mol) of ethylene oxide was made to add and react to the above-mentioned reactant set as 110-120 ** by (5kg/cm²) under application of pressure at it. Then, it cooled at 60 **, and decompressed to 10mmHg, and residual ethylene oxide was removed. After chloride neutralized the resultant, drying and filtration were performed and 143g of polyether polyol A (only henceforth the polyol A) of hydroxyl value 140.8 mgKOH/g (number average molecular weight: about 800) was obtained. The polyol A turned out to be per 1 mol of DD, and the polyol which 6.0 mol of ethylene oxide added by 1H NMR analysis.

[0013](2) The diacrylate A 100[manufacture profitable **** dimer diol derivation alcoholic] g (0.125 mol) Hits, The water which carries out heating churning and is generated at 110 ** was distilled off out of the system, having taught the acrylic acid 19.9g (0.276 mol), 1.2 g of p-toluenesulfonic acid, 0.01g of monomethyl hydroquinone, and 120 g of toluene to the flask, and blowing air. It cooled to the room temperature in the place which made water distill for about 6 hours. The water layer was removed, after adding sodium hydroxide (15.0g) 10% to the above-mentioned reaction mixture and agitating to it. It washed 3 times with water (50.0g). 0.01 g of monomethyl hydroquinone was added to this, by 80 ** and 10mmHg, distillation under reduced pressure of the toluene was carried out, and the diacrylate A was obtained.

[0014]

[Reference example 2]

(Composition of dimer diol diacrylate)

100g (0.091 mol) of dimer diol hit, acrylic acid 14.4g (0.200 mol) use of was done, and other ingredients were used like the reference example 1, and manufactured dimer diol diacrylate by the same operation as the reference example 1.

[0015]

[Example 1- and the comparative examples 1-2] After painting the hardenability constituent produced by blending each ingredient shown in Table 1 to a BONDE light board by bar coater #10, it irradiated with ultraviolet rays on the coat 30 times the speed for 10-m/using the condensed type high-pressure mercury lamp (80W / , lump height cm: 10 cm). A feeling of finger touch of the obtained cured film and evaluation of pencil hardness were performed, and the result was shown in Table 1. The "part" in Table 1 is a "weight section." After slushing a hardenability constituent into the spacer (5cmx5cmx1mm) covered from both sides with the PET film, this sample is irradiated with ultraviolet rays twice (one rear surface each) 30 second respectively with a parallel beam type high-pressure mercury lamp (60W / , lump height cm: 30 cm). It removes and irradiates with a PET film twice (one rear surface each) 30 second respectively. Water was made to immerse the obtained hardened material at 23 ** for 48 hours, water absorption (percentage of the weight increment by the immersion on the basis of the sample weight before immersion) was measured by the weight change, and the result was written together to Table 1.

[0016]

[Effect of the Invention]The hardenability constituent of this invention can form the coat which has the outstanding water resisting property and the adhesion over polyolefine, and is used suitably for the field of mold goods, a paint, ink, adhesives, etc.

[0017]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
ジ'アクリレート A (部)	4.5	2.0	—	—
タ'イマ'シ'オールジ'アクリレート	5	3.0	—	5.0
テトラ(エチレンガ'リコール)ジ'アクリレート	4.0	4.0	8.0	4.0
トリメチロールガ'ロハ'ントリアクリレート	1.0	1.0	2.0	1.0
ヘ'ン'ルジ'メチルアクリレート	1	1	1	1
硬化物の外観	透明	透明	透明	白濁
指触感	○	○	○	△
鉛筆硬度	2H	2H	3H	F
吸水率 %	0.3	<0.1	2.8	1.0

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A hardenability constituent containing the following component (A) and (B).

(A): Di(meth)acrylate $\text{HO}-(\text{XO})_m-\text{ZO}-(\text{YO})_n-\text{H}$ (1) of diol expressed with a following chemical formula (1)

(Z is dimer diol residue among a formula, and X and Y are the alkylene groups of the same or different carbon numbers 2-4, m and n are zero or more same or different integers, and it is $2 \leq m+n \leq 40$.)

(B): Di(meth)acrylate of dimer diol

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-218946

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51) Int.Cl. ⁸ C 0 8 F 220/28 C 0 9 D 4/02 11/00 133/14 C 0 9 J 4/02	識別記号	F I C 0 8 F 220/28 C 0 9 D 4/02 11/00 133/14 C 0 9 J 4/02	
	審査請求	未請求	請求項の数 1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願平9-31387	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社 東京墨江地区西新橋 1 丁目14番 1 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 1 月31日	(72) 発明者	望月 克信 愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	児島 史郎 愛知県名古屋市中区船見町 1 番地の 1 東 亜合成株式会社名古屋総合研究所内

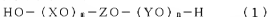
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐水性およびポリオレフィンに対する密着性を有し、塗料、インキ、接着剤等に好適な熱または活性エネルギー線硬化性組成物の提供。

【解決手段】 下記成分 (A) および (B) を含有する硬化性組成物。

(A) : 下記化学式 (1) で表されるジオールのジ (メタ) アクリレート



(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数 2~4 のアルキレン基で、また m および n は、0 以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 40$ である。)

(B) : ダイマージオールのジ (メタ) アクリレート

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)および(B)を含有する硬化性組成物。

(A)：下記化学式(1)で表されるジオールのジ(メタ)アクリレート



(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数2～4のアルキレン基で、またmおよびnは、0以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 4.0$ である。)

(B)：ダイマージオールのジ(メタ)アクリレート

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱または活性エネルギー線により硬化する硬化性組成物に関するものであり、本発明の組成物は、耐水性が要求される成形品、耐水性およびポリオレフィンに対する密着性が要求される塗料、インキ、接着剤等に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリル酸エステルは、熱硬化性あるいは活性エネルギー線硬化性樹脂の原料として一般的に用いられていたが、これらの(メタ)アクリル酸エステルは、比較的親水性であるため、硬化物が高度に耐水性を要求される用途には適していなかった。さらに、それらは高価であるため、硬化塗膜は、ポリオレフィンに対する密着性をほとんど示さなかった。

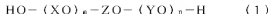
【0003】これに対して、ダイマージオールの2個の水酸基を(メタ)アクリル化させた化合物〔以下、ダイマージオールジ(メタ)アクリレートという〕を用いて耐水性、ポリオレフィンに対する密着性を向上させる技術がある(特開平3-236349号公報)。しかしながら、このダイマージオールジ(メタ)アクリレートは、上記汎用原料と比較して、硬化後の樹脂の弾性率、硬度が低いという問題点があった。しかも、ダイマージオールジ(メタ)アクリレートは、汎用原料との相溶性が乏しいため、これらを共重合させて、耐水性および硬度のバランスの取れた性能の硬化物を得ることは容易ではなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記成分(A)および(B)を含有する硬化性組成物である。

(A)：下記化学式(1)で表されるジオールのジ(メタ)アクリレート

2



(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数2～4のアルキレン基で、またmおよびnは、0以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 4.0$ である。)

(B)：ダイマージオールのジ(メタ)アクリレート

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における成分(A)の化合物は、前記化学式(1)で表されるポリエーテルポリオール(以下ダイマージオール誘導体アルコールという)

に、(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクリル酸エステルをエステル化またはエステル交換により反応させることにより、合成できる。ダイマージオール誘導体アルコールは、ダイマージオールに炭素数2～4個のアルキレンオキシドを付加させることにより得られる。すなわち、炭素数2～4個のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびテトラヒドロフラン(以下THFと略す)が使用でき、ダイマージオールとしては、例えば東亜合成

(株)から市販されているペスボルHP-1000等の市販品を使用してもよい。3員環を有するアルキレンオキシドをダイマージオールに付加させるには、2個の水酸基を水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等によりアルコラートに変換させたダイマージオールを100～140℃に加熱し、撹拌下に所定量の該アルキレンオキシドを加え、ダイマージオールアルコラートを開始剤にしてアルキレンオキシドをアセトン重合させることにより、ダイマージオール誘導体アルコールは得られる。

アルキレンオキシドとしてTHFを用いる場合には、THFを三フッ化ホウ素エーテル塩の存在下、約0℃でカチオン開環重合させた後、ダイマージオールのジナトリウム塩を添加して重合を停止することにより、目的のダイマージオール誘導体アルコールが得られる。付加させるアルキレンオキシドの数は、ダイマージオール1モルあたり、2モル以上40モル以下である。2モル未満であると、得られるダイマージオール誘導体アルコールの物性がダイマージオールと近似しており、アルキレンオキシドの付加による効果が現れない。一方40モルより多くなると、過度に親水性となり硬化物の耐水性が劣る。

【0006】次に、上記ダイマージオール誘導体アルコールを(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルまたは(メタ)アクリル酸エチル等と反応させる。脱水エステル化反応を行う場合には、ポリエーテルポリオール、(メタ)アクリル酸、触媒を混合し、60～140℃で加熱し、場合によっては減圧して、脱水させることにより反応させる。(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸の好ましい添加量は、ポリエーテルポリオール1モルに対して、2.01モル以上である。2.01モル未満であると、(メタ)アクリル酸と未反応のポリ

エーテルポリオールが残るため好ましくない。触媒としては、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が用いられる。添加量は、総仕込量に対して、0.1～1.0重量%であり、より好ましくは、0.5～5.0重量%である。

【0007】脱アルコールによるエステル交換反応を行う場合には、ポリエーテルポリオールを充分予備乾燥した後、ポリエーテルポリオール、(メタ)アクリル酸エステル、触媒を混合し、60～140℃で加熱し、場合によっては減圧することにより反応させる。(メタ)アクリル酸エステルの好ましい添加量は、ポリエステルポリオール1モルに対して、2.01モル以上である。上記いずれの反応の場合にも、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール等の重合禁止剤を10～1000ppm程度添加することが好ましい。さらに、反応系には、ヘキサ、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒あるいはこれらの混合溶媒を添加することができる。これらの溶媒の添加量は、総仕込量に対して、80重量%以下であることが好ましい。80重量%以下を越えると反応が遅くなるために好ましくない。

【0008】本発明における成分(B)は、ダイマージオールに含まれる2個の水酸基を(メタ)アクリロイル化させた2官能性(メタ)アクリル酸エステル〔以下ダイマージオール(メタ)アクリレートという〕であるが、これは上記成分(A)と同様な方法によりダイマージオールを(メタ)アクリロイル化させることにより得られる。

【0009】本発明においては、上記成分(A)および(B)に併せて、それらと共重合性のラジカル重合性単量体(以下これを成分(C)という)を使用できる。成分(C)としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、n-ヘビシロピロリジン等の単官能ビニル化合物、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ナナジオールジ(メタ)アクリレート、ダイマージオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトリポリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、あるいは市販のアロニックス(東亜合成(株)製)等が挙げられる。

【0010】本発明における上記成分(A)、(B)および(C)の好ましい割合は、(A):(B):(C)=5～90:5～90:5～90(重量%)である。

(A)が5重量%未満であると、混合モノマーが均一に

ならず、(B)が5重量%未満であると、硬化物に優れた耐水性、ポリオレフィンに対する密着性が付与できず、(C)が5重量%未満であると樹脂の強靱さが認められない。上記成分を必須とする本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、重合開始剤等のその他の添加剤を配合することができ、熱重合または活性エネルギー線による重合により硬化できる。

【0011】熱重合する場合には、重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバロニトリル等のアゾ化合物、あるいは、ベンゾイルパーオキシド/ジメチルアニリン等のレドックス系が使用できる。添加量は、全モノマーに対して、0.1～5重量部である。重合温度は、通常50～140℃であり、レドックス系の場合には、室温付近でも重合可能である。活性エネルギー線による重合の例としては、紫外線による重合および電子線による重合が挙げられる。紫外線による重合を行う場合には、開始剤として、ベンゾイルメチルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体等が用いられる。一方電子線による重合の場合には、通常無触媒で重合を行う。

【0012】以下、参考例、実施例および比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の各例で用いたダイマージオールは、東亜合成(株)から市販されているペスボルHP-1000(以下DDという)である。

【参考例1】

(1)ダイマージオール誘導アルコールの製造

窒素置換したオートクレーブ中に、DD(水酸基価:197mg KOH/g)100.0g(0.187モル)および水酸化カリウム4.0%水溶液52.4g(0.374モル)を加え、100℃、圧力5mmHgで、3時間脱水を行い、含水率約100ppmの反応物を得た。これに、110～120℃に設定した上記反応物に、加圧下で(5kg/cm²)で、4時間かけてエチレンオキシド49.4g(1.122モル)を加え反応させた。その後、60℃に冷却し、10mmHgに減圧し、残存エチレンオキシドを除去した。反応生成物を塩酸で中和した後、脱水、ろ過を行い、水酸基価140.8mg KOH/g(数平均分子量:約800)のポリエーテルポリオールA(以下単にポリオールAという)を143g得た。ポリオールAは、¹H NMR分析により、DD1モル当たり、エチレンオキシド6.0モル付加したポリオールであると判明した。

【0013】(2)ジアクリレートAの製造

得られたダイマージオール誘導アルコール100g(0.125モル)当たり、アクリル酸19.9g(0.276モル)、p-トルエンスルホン酸1.2g、モノメチルヒドロキノン0.01gおよびトルエン120gをフラスコに仕込み、空気を吹き込みながら、

110℃に加熱攪拌し、生成する水を系外に留去した。約6時間、水を留去させたところで、室温に冷却した。上記反応液に10%水酸化ナトリウム(15.0g)を添加し、攪拌した後、水層を除去した。更に、水(50.0g)で3回洗浄した。これに、モノメチルヒドロキノン0.01gを加え、80℃、10mmHgで、トルエンを減圧蒸留し、ジアクリレートAを得た。

【0014】

【参考例2】

(ダイマージオールジアクリレートの合成)

ダイマージオール100g(0.091モル)当たり、アクリル酸14.4g(0.200モル)使用して、その他の成分は、参考例1と同様に使用して、参考例1と同様な操作により、ダイマージオールジアクリレートを製造した。

【0015】

【実施例1～および比較例1～2】表1に示す各成分を配合して得られた硬化性組成物を、バーコート#10でボンデライト板に塗装した後、集光型高圧水銀ランプ(80W/cm、ランプ高さ:10cm)を用いて、1×20

*0m/分の速度で30回、塗膜上に紫外線の照射を行った。得られた硬化塗膜の指触感、鉛筆硬度の評価を行い、その結果は表1に示した。なお、表1における

「部」は「重量部」である。また、PETフィルムで両側から覆ったスベーパー(5cm×5cm×1mm)中に、硬化性組成物を流し込んだ後、このサンプルに、平行光型高圧水銀ランプ(60W/cm、ランプ高さ:30cm)により、30秒ずつ2回(表裏各1回)紫外線を照射する。さらに、PETフィルムを取り外し、30秒ずつ2回(表裏各1回)照射する。得られた硬化物を23℃で48時間水に浸漬させ、重量変化により吸水率(浸漬前のサンプル重量を基準とする、浸漬による重量増加の百分率)を測定し、その結果を表1に併記した。

【0016】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、優れた耐水性、ポリオレフィンに対する密着性を有する皮膜を形成することができ、成形品、塗料、インキおよび接着剤等の分野に好適に使用される。

【0017】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ジアクリレート A (部)	45	20	—	—
ダイマージオールジアクリレート	5	30	—	50
テトラ(ヒンゲリール)ジアクリレート	40	40	80	40
トリ(ヒンゲリール)ジアクリレート	10	10	20	10
ベンジリル(ヒンゲリール)	1	1	1	1
硬化物の外観	透明	透明	透明	白濁
指触感	○	○	○	△
鉛筆硬度	2H	2H	3H	F
吸水率 %	0.3	<0.1	2.8	1.0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C09J 133/14

識別記号

F I
C09J 133/14